

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of:

Saburo YOKOTA et al.

Application No.: TO BE ASSIGNED

Group Art Unit: TO BE ASSIGNED

Filed: October 1, 2003

Examiner:

For: MULTI-LAYERED ELECTROPHOTOGRAPHIC POSITIVE CHARGED ORGANIC
PHOTOCONDUCTOR AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

**SUBMISSION OF CERTIFIED COPY OF PRIOR FOREIGN
APPLICATION IN ACCORDANCE
WITH THE REQUIREMENTS OF 37 C.F.R. § 1.55**

Commissioner for Patents
PO Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

In accordance with the provisions of 37 C.F.R. § 1.55, the applicant(s) submit(s) herewith
a certified copy of the following foreign application:

Korean Patent Application No(s). 2002-60013

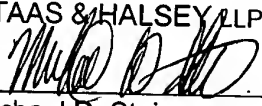
Filed: October 2, 2002

It is respectfully requested that the applicant(s) be given the benefit of the foreign filing
date(s) as evidenced by the certified papers attached hereto, in accordance with the
requirements of 35 U.S.C. § 119.

Respectfully submitted,

STAAS & HALSEY LLP

By:


Michael D. Stein
Registration No. 37,240

Date: October 1, 2003

1201 New York Ave, N.W., Suite 700
Washington, D.C. 20005
Telephone: (202) 434-1500
Facsimile: (202) 434-1501



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원번호 : 10-2002-0060013
Application Number PATENT-2002-0060013

출원년월일 : 2002년 10월 02일
Date of Application OCT 02, 2002

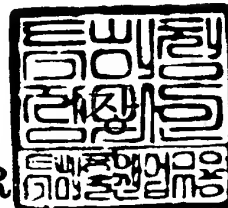
출원인 : 삼성전자 주식회사
Applicant(s) SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.



2002 년 12 월 26 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2002.10.02
【발명의 명칭】	다층 구조의 전자 사진용 정대전형 유기 감광체 및 그 제조 방법
【발명의 영문명칭】	Multi-layered electro photographic positive charged organic photoconductor and manufacturing method thereof
【출원인】	
【명칭】	삼성전자 주식회사
【출원인코드】	1-1998-104271-3
【대리인】	
【성명】	정홍식
【대리인코드】	9-1998-000543-3
【포괄위임등록번호】	2000-046970-1
【발명자】	
【성명의 국문표기】	요코다 사부로
【성명의 영문표기】	YOKOTA, SABURO
【주소】	경기도 수원시 팔달구 영통동 진흥아파트 554동 1202호
【국적】	JP
【발명자】	
【성명의 국문표기】	연경열
【성명의 영문표기】	YON, KYUNG YOL
【주민등록번호】	630324-1042129
【우편번호】	463-050
【주소】	경기도 성남시 분당구 서현동 291 효자촌 동아아파트 207-501
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이환구
【성명의 영문표기】	LEE, HWAN KOO
【주민등록번호】	670923-1056925

【우편번호】	440-040
【주소】	경기도 수원시 장안구 신평동 147-2
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	주혜리
【성명의 영문표기】	JOO, HAE REE
【주민등록번호】	781218-2063511
【우편번호】	157-904
【주소】	서울특별시 강서구 화곡2동 859-16호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김범준
【성명의 영문표기】	KIM, BEOM JUN
【주민등록번호】	700502-1019313
【우편번호】	463-773
【주소】	경기도 성남시 분당구 서현동 시범단지 우성아파트 212-202
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이남정
【성명의 영문표기】	LEE, NAM JEONG
【주민등록번호】	701125-1408715
【우편번호】	135-270
【주소】	서울특별시 강남구 도곡동 965 중명하니빌아파트 101호
【국적】	KR
【심사청구】	청구
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인 정홍식 (인)
【수수료】	
【기본출원료】	20 면 29,000 원
【가산출원료】	15 면 15,000 원

【우선권주장료】	0	건	0	원
【심사청구료】	16	항	621,000	원
【합계】	665,000	원		
【첨부서류】	1. 요약서·명세서(도면)_1통			

【요약서】**【요약】**

다층 구조의 전자 사진용 정대전형 유기 감광체가 개시된다. 본 발명에 따른 다층 구조의 전자 사진용 정대전형 유기 감광체는, 전도성 지지체, 상기 전도성 지지체의 표면에 형성되는 전하 수송층, 및 상기 전하 수송층 표면에 형성된 전하 발생층을 포함하고, 상기 전하 수송층을 형성하는 조성물은 적어도 1 이상의 정공 수송 물질, 결합제 수지 및 유기 용매를 포함하고, 상기 전하 발생층을 형성하는 조성물은 전하 발생 물질, 결합제 수지, 유기 용매 및 정공 수송 물질을 포함한다. 본 발명에 따르면, 전하 수송층 상부에 전하 발생층의 코팅이 용이한 동시에 두 층의 계면 상태를 적절히 조절하여 정전기적 성질이 향상된 유기 감광체를 제공하고, 또한 전하 발생층을 형성하는 조성물에 정공 수송 물질을 첨가하여 전하 수송층으로 전하가 용이하게 주입되게 하여 감도가 향상되고 노광전위가 낮아진 우수한 전기적 특성을 보유한 유기 감광체를 제공할 수 있는 효과가 있다.

【대표도】

도 1

【색인어】

정공 수송 물질, 유기 감광체

【명세서】

【발명의 명칭】

다층 구조의 전자 사진용 정대전형 유기 감광체 및 그 제조 방법 {Multi-layered electro photographic positive charged organic photoconductor and manufacturing method thereof}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 다층 구조의 전자 사진용 정대전형 유기 감광체의 기본적인 구성을 도시한 개략도,

도 2a는 본 발명의 실시를 위한 링 코팅 방식을 설명하기 위한 개략적인 도면, 그리고

도 2b는 본 발명의 실시를 위한 딥 코팅 방식을 설명하기 위한 개략적인 도면을 도시한 것이다.

* 도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명 *

10: 전도성 지지체

20: 전하 수송층

30: 전하 발생층

40: 오버코트층

100, 100': 코팅액 조성물

200, 200': 전도성 지지체

300: 고무 링

400: 용액 수조

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

<9> 본 발명은 다층 구조 전자사진용 정대전형 유기 감광체에 관한 것으로, 보다 상세하게는 전하 발생층을 형성하는 조성물 중에 전자 수송 물질이 포함되어 있어서 전하 수송층으로 전하가 용이하게 주입됨으로써 유기 감광체의 감도를 향상시키고 노광전위를 낮추는 등의 우수한 전기적 특성을 발휘하는 다층 구조의 전자사진용 정대전형 유기 감광체에 관한 것이다.

<10> 도 1은 전자사진 화상 형성 프로세스에서 사용되는 정대전형 유기 감광체의 기본적인 구성을 도시한다. 도 1과 같이 다층 구조의 정대전형 유기 감광체는 전도성 지지체(10) 표면 위에 전하 수송층(CTL, charge transport layer)(20) 및 상기 전하 수송층 표면 위에 전하 발생층(CGL, charge generating layer)(30)이 코팅되는 구조이다. 전하 발생층은 그 두께가 얇아서 토너, 클리닝블레이드와의 마찰에 의해 쉽게 마모되므로 이를 보완하기 위하여 그 표면에 오버코트층(OCL, overcoat layer)(40)이 코팅될 수 있다. 또한 전도성 지지체(10)와 전하 수송층(20) 사이에 접착 및 전하 저지의 역할을 하는 층(charge blocking layer)이 도입될 수도 있다.

<11> 이러한 기본적인 구성을 갖는 유기 감광체를 이용하여 전자사진적으로 화상을 형성하는 원리를 살펴보면 다음과 같다.

<12> 코로나 등의 대전기가 유기 감광체의 표면을 양(+)전하로 대전시키고, 대전된 유기 감광체의 표면에 레이저 빔이 조사되면 유기 감광체의 전하 발생층에서 양전하(정공) 및

음전하(전자)가 발생한다. 이 경우 유기 감광체에 이미 걸려 있는 전기장에 의해 양전하는 유기 감광체의 전하 수송층으로 주입되어 전도성 지지체로 이동한다. 반면, 음전하(전자)는 유기 감광체의 오버코트층의 표면으로 이동해서 표면 전하를 중화시킨다. 그러면, 노광된 부분은 그 표면 전위가 낮아져서 잠상이 형성되고, 이 잠상 영역에 토너가 현상되어 유기 감광체의 표면에 화상이 형성된다. 이렇게 형성된 화상은 종이 또는 전사체와 같은 수용체 표면으로 전사된다. 이러한 전자 사진 프로세스는 복수회 반복된다.

<13> 단층형 유기 감광체는 한 개의 층에서 일련의 전기적 성질을 모두 만족시켜야 하는 반면에, 다층 구조의 정대전형 유기 감광체는 각 층의 역할이 분리되어 있으므로 대전 전위, 노광 전위 각각의 전기적 성질을 설계하는 데에 있어서 용이하다. 또한 다층 구조의 정대전형 유기 감광체는 얇게 코팅된 상태에서 안정하게 전기장을 걸어줄 수 있기 때문에 동일한 전기장의 세기에서도 많은 전하량을 보유하게 되어 입자 크기가 작은 것에 비해 보유 전하량이 높은 습식 토너를 현상하는 것이 용이한 장점이 있다.

<14> 그러나, 다층 구조의 정대전형 유기 감광체는 그 전하 발생층을 형성하는 조성물이 전하 수송층에 코팅될 때, 이 조성물 중의 유기 용매가 그 하부에 있는 전하 수송층의 일부를 용해시키는 경우가 있다. 따라서 이로 인하여 전하 수송층의 두께가 변화되거나 전하 수송층을 형성하는 물질의 용출이 야기되어 전하 수송 능력이 감소하고 또한 코팅을 반복함으로써 전하 발생층을 형성하는 조성물이 오염되는 등의 문제점이 발생된다.

<15> 이러한 문제점을 해결하기 위하여 전하 발생층을 형성하는 조성물의 유기 용매로서 전하 수송층을 형성하는 물질을 용해시키지 않는 용매를 사용하는 방법이 제안되었다. 그러나 이 방법은 전하 수송층과 전하 발생층 사이의 계면을 확실히

구분함으로써 레이저빔에 의하여 전하 발생층에서 전하가 발생하더라도 발생한 전하가 전하 수송층에 주입되지 못하기 때문에 노광된 부분의 표면 전위가 충분히 낮지 않고, 반복해서 사용하는 경우 노광전위가 계속하여 증가하는 단점이 있다.

<16> 이러한 문제점을 해결하기 위하여 본 발명자가 출원한 다른 출원에서는 알코올계와 아세테이트계의 혼합 용매를 포함하는 전하 발생층을 전하 수송층에 코팅하여 전하 수송층과 전하 발생층 사이에 적절한 계면을 얻고자 하였다. 그러나 이 경우에는 정공 수송 물질로 사용된 히드라존계 정공 수송 물질이 아세테이트류의 용매에 녹지 않으므로, 아세테이트계 용매로 전하 수송층을 형성하는 조성물 중에 포함된 결합제인 폴리카보네이트를 팽윤(swelling)시켜서 히드라존계 정공 수송 물질과 프탈로시아닌계 전하 발생 물질을 접촉시켰다.

<17> 그러나, 이 방법은 전하 발생층을 형성하는 조성물 중에 다량의 아세테이트계 물질이 포함되는 것이 필요하고, 따라서 이 다량의 아세테이트계 물질로 인하여 딥코팅시 전하 수송층이 파괴되는 위험성과 함께 반복적인 코팅 작업으로 인하여 전하 발생층이 오염되는 문제점도 계속 남아있었다. 이 문제점을 해결하기 위하여 본 발명자의 다른 출원에서는 전하 발생층을 형성하는 조성물 중의 혼합 용매에 대한 용해도에 차이가 있는 두 가지의 정공 수송 물질을 적절히 혼합하여 정공 수송 물질과 전하 발생 물질과의 접촉을 용이하게 하는 방법을 개발하였다.

<18> 그러나, 이러한 개발에도 불구하고 프린터의 프로세스 속도의 증가에 따라서 유기 감광체의 감도 향상이 요구되고 있고, 반복적인 전자 사진적인 프로세스시의 노광전위 및 잔류전위의 상승에 대한 억제가 계속하여 요구되고 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<19> 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 착안된 것으로서, 전하 발생층과 전하 수송층 사이에 적절한 계면이 형성되는 동시에 레이저 빔에 의해 발생된 전하가 전하 수송층으로 용이하게 주입되게 함으로써 유기 감광체의 감도 및 노광전위의 특성이 향상된 다층 구조의 전자 사진용 정대전형 유기 감광체를 제공하는 데 그 목적이 있다.

<20> 또한 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 다층 구조의 전자 사진용 정대전형 유기 감광체를 제조하는 방법을 제공하는 데 두 번째의 목적이 있다.

【발명의 구성 및 작용】

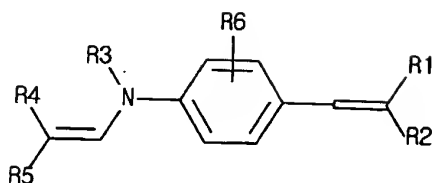
<21> 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 다층 구조의 전자 사진용 정대전형 유기 감광체는 전도성 지지체, 상기 전도성 지지체의 표면에 형성되는 전하 수송층, 및 상기 전하 수송층 표면에 형성된 전하 발생층으로 구성된 유기 감광체로서,

<22> 상기 전하 수송층을 형성하는 조성물은 정공 수송 물질, 결합제 수지 및 유기 용매를 포함하고,

<23> 상기 전하 발생층을 형성하는 조성물은 전하 발생 물질, 결합제 수지, 유기 용매 및 정공 수송 물질을 포함하는 것을 특징으로 하며, 상기 유기 감광체는 상기 전하 발생층 표면에 형성된 오버코트층을 더 구비한 것이 바람직하다.

<24> 여기서, 상기 전하 수송층을 형성하는 조성물 중의 정공 수송 물질은 다음의 [화학식 1]을 갖는 스틸벤계 화합물인 것이 바람직하다.

<25> 【화학식 1】.



<26> 여기서 R1 또는 R2는 아릴기 또는 스티릴기 중에서 선택된 것을 적어도 하나 이상 포함하며, 상기 R1 및 R2는 각각 독립하여 수소원자, 알킬기, 아릴기, 스티릴기 중에서 선택된 어느 하나;

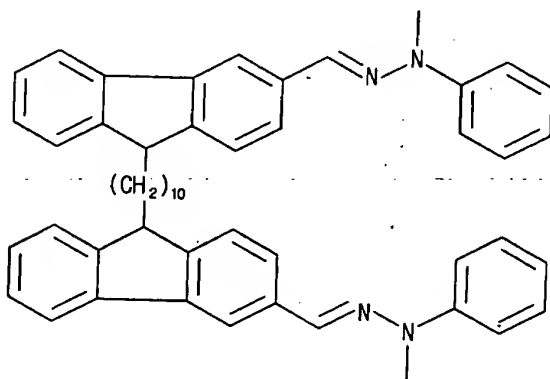
<27> R3는 치환되거나 치환되지 않은 알킬기, 아릴알킬기, 아릴기 중에서 선택된 어느 하나;

<28> R4 및 R5는 각각 독립하여 수소원자 또는 알킬기 중 어느 하나; 및

<29> R6은 수소원자, 할로젠원자, 알킬기, 알콕시기 중에서 선택된 어느 하나이다.

<30> 또한, 상기 전하 수송층을 형성하는 조성물 중의 정공 수송 물질은 다음의 [화학식 2]를 갖는 히드라존계 화합물인 것이 바람직하다.

<31> 【화학식 2】



<32> 바람직하게는 상기 전하 수송층을 형성하는 조성물 중의 정공 수송 물질은 상기 [화학식 1]의 스틸벤계 화합물과 상기 [화학식 2]의 히드라존계 화합물의 혼합물이다.

<33> 또한, 여기서 상기 전하 수송층을 형성하는 조성물 중의 결합제 수지는 폴리카보네이트이고, 상기 전하 수송층을 형성하는 조성물 중의 유기 용매는 테트라히드로퓨란인 것이 바람직하다.

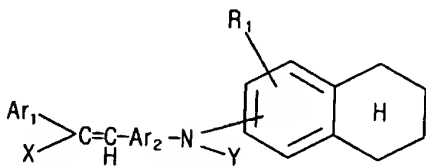
<34> 상기 전하 발생층을 형성하는 조성물 중의 유기 용매는 알코올계 용매와 아세테이트계 용매의 혼합 용매이고, 상기 혼합 용매는 상기 아세테이트계 용매가 상기 혼합 용매에 대하여 10 중량% 내지 50 중량%의 범위내인 것이 바람직하다.

<35> 여기서, 상기 알코올계 용매는 에탄올, 이소프로필알콜, n-부탄올, 메탄올, 1-메톡시-2-프로판올, 디아세톤알콜, 이소부틸알콜, t-부틸알콜 중에서 선택된 어느 하나이고, 상기 아세테이트계 용매는 부틸아세테이트, 에틸아세테이트, 이소프로필아세테이트, 이소부틸아세테이트, sec-부틸아세테이트 중에서 선택된 어느 하나인 것이 바람직하다.

<36> 상기 전하 발생층을 형성하는 조성물 중의 정공 수송 물질은 전하 발생층을 형성하는 조성물 전체에 대하여 5 중량% 내지 30중량%의 범위내인 것이 바람직하고, 상기 유기 용매에 대하여 적어도 1%/중량부 이상 용해될 수 있는 물질인 것이 바람직하다.

<37> 더 바람직하게는, 상기 전하 발생층을 형성하는 조성물 중의 정공 수송 물질은 다음의 [화학식 3]을 갖는 아민계 화합물이고,

<38> 【화학식 3】



<39> 여기서 Ar₁은 치환되거나 치환되지 않은 아릴기; Ar₂는 치환되거나 치환되지 않은 페닐렌기, 치환되거나 치환되지 않은 나프틸렌기, 치환되거나 치환되지 않은 비페닐렌기, 또는 치환되거나 치환되지 않은 안트릴렌기 중에서 선택된 어느 하나; R₁은 수소 원자, 저 알킬기 또는 저 알콕시기 중에서 선택된 어느 하나; X는 수소 원자, 치환되거나 치환되지 않은 알킬기, 또는 치환되거나 치환되지 않은 아릴기 중에서 선택된 어느 하나; 및 Y는 치환되거나 치환되지 않은 아릴기인 것이 바람직하다.

<40> 상기 전하 발생층을 형성하는 조성물 중의 전하 발생 물질은 티타닐옥시 프탈로시아닌이고, 상기 전하 발생층을 형성하는 조성물 중의 결합제 수지는 폴리비닐부티랄인 것이 바람직하다.

<41> 본 발명은 또한,

<42> (a)적어도 1 이상의 정공 수송 물질과 결합제 수지를 유기 용매로 용해시키고 여과하여 전하 수송층을 형성하는 조성물을 제조하는 단계;

<43> (b)알코올계 용매에 결합제 수지 및 전하 발생 물질을 혼합하고 밀링하여 분산액을 제조하고, 아세테이트계 용매에 정공 수송 물질을 용해하여, 상기 분산액과 상기 정공 수송 물질이 용해된 아세테이트계 용매를 알코올계 용매와 혼합하여 전하 발생층을 형성하는 조성물을 제조하는 단계;

<44> (c)전도성 지지체 상부에 상기 (a)단계로 부터 제조된 전하 수송층을 형성하는 조성물을 코팅 및 건조하여 전하 수송층을 형성하는 단계; 및

<45> (d)상기 (c)단계로 부터 형성된 전하 수송층 상부에 전하 발생층을 형성하는 조성물을 코팅 및 건조하여 전하 발생층을 형성하는 단계;를 포함하는 다층 구조의 전자 사진용 정대전형 유기 감광체를 제조하는 방법을 제공한다.

<46> 여기서 상기 (d)단계로 부터 형성된 전하 발생층 상부에 폴리아미노에테르, 폴리에탄 및 실세스퀴옥산 중에서 선택된 어느 하나의 물질을 포함하는 오버코트층을 형성하는 조성물을 코팅 및 건조하여 오버코트층을 형성하는 단계를 더 포함하는 것이 바람직하다.

<47> 상기 (a)단계에 사용되는 정공 수송 물질은 상기 [화학식 1]의 스틸벤계 화합물 및 상기 [화학식 2]의 히드라존계 화합물 중 적어도 1 이상을 포함하고, 상기 (b)단계에 사용되는 정공 수송 물질은 상기 (b)단계에 사용되는 알코올계 용매 및 아세테이트계 용매의 혼합 용매에 대하여 적어도 1%/중량부 이상 용해될 수 있는 물질인 것이 바람직하다. 더 바람직하게는 상기 (b)단계에 사용되는 정공 수송 물질은 상기 [화학식 3]의 아민계 정공 수송 물질이다.

<48> 상기 코팅은 링 코팅 또는 딥 코팅 방식에 의하여 실시된다.

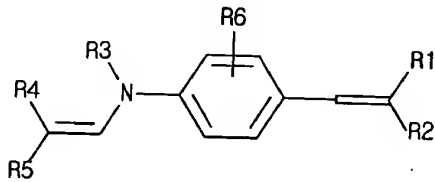
<49> 이하에서 도면 및 실시예를 참조하여 본 발명을 더 상세히 설명한다.

<50> 본 발명의 다층 구조 전자 사진용 정대전형 유기 감광체는 도 1에 도시된 정대전형 유기 감광체의 기본적인 구성과 같이 전도성 지지체(10) 상에 전하 수송층(20), 전하 발생층(30)이 순차적으로 적층된 구조이다. 바람직하게는, 오버코트층(40)이 전하 발생층의 표면에 형성되어 유기 감광체를 보호하는 구조가 가능하다. 상기 전하 수송층을 형성하는 조성물은 적어도 1 이상의 정공 수송 물질, 결합제 수지 및 유기 용매를 포함하

는데, 본 발명에서는 상기 정공 수송 물질이 2가지 화합물의 혼합물인 것이 바람직하다. 이러한 정공 수송 물질은 상기 [화학식 1]을 갖는 스티벤계 화합물 또는 상기 [화학식 2]를 갖는 히드라존계 화합물인 것이 바람직하며, 특히 바람직하게는 상기 두 화합물의 혼합물을 사용하는 것이다.

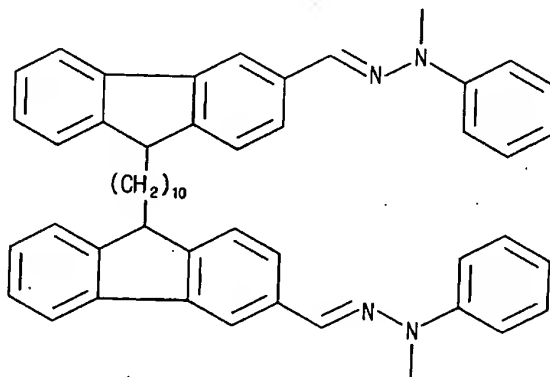
<51> [화학식 1]

<52>



<53> [화학식 2]

<54>

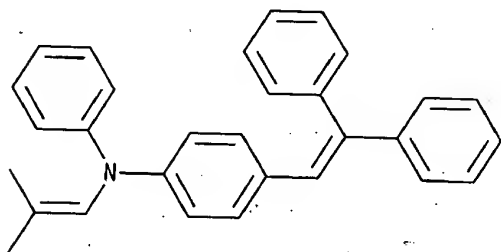


<55> 여기서, R1 또는 R2는 아릴기 또는 스티릴기 중에서 선택된 것을 적어도 하나 이상 포함하며, 상기 R1 및 R2는 각각 독립하여 수소원자, 알킬기, 아릴기, 스티릴기 중에서 선택된 어느 하나;

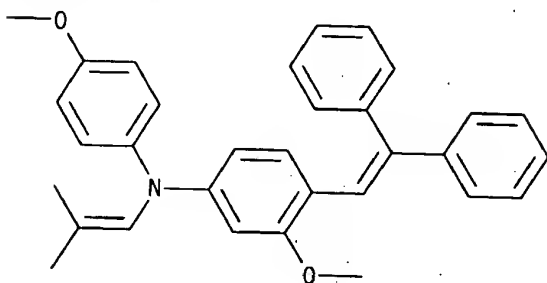
<56> R3는 치환되거나 치환되지 않은 알킬기, 아랄킬기, 아릴기 중에서 선택된 어느 하나;

- <57> R4 및 R5는 각각 독립하여 수소원자 또는 알킬기 중 어느 하나; 및
- <58> R6은 수소원자, 할로겐원자, 알킬기, 알콕시기 중에서 선택된 어느 하나이다.
- <59> 상기 [화학식 1]에서 스틸벤계 화합물은 그 치환기에 따라서 여러가지 화합물이 가능하다. 본 발명의 다층 구조의 전자 사진용 정대전형 유기 감광체에 적합한 스틸벤계 화합물은 다음과 같다.

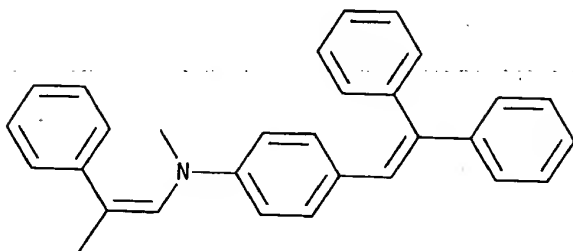
<60> 【화학식 4】



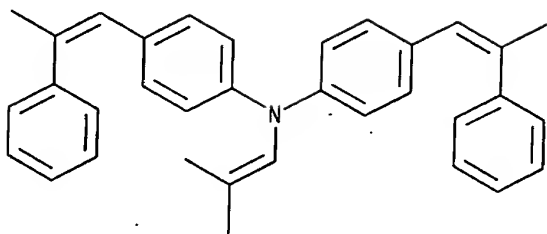
<61> 【화학식 5】



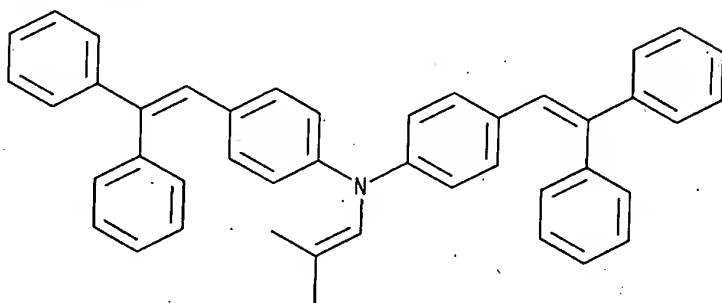
<62> 【화학식 6】



<63> 【화학식 7】



<64> 【화학식 8】



<65> 【화학식 4】 내지 【화학식 8】의 스티벤계 화합물은 미국 특허 제5,013,623호로 공지된 것이고, 그 합성 또한 동 특허 명세서의 기재로부터 용이하게 실시가 가능하다.

<66> 전하 수송층을 형성하는 조성물 중의 결합제 수지로는 폴리카보네이트가 바람직하고, 유기 용매로는 테트라히드로퓨란(THF)이 바람직하다.

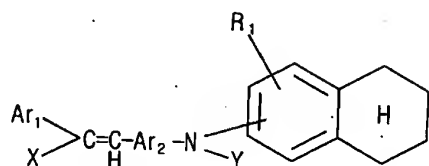
<67> 전하 발생층을 형성하는 유기 용매는 알코올계 용매와 아세테이트계 용매를 혼합해서 사용하는 것이 바람직하며, 본 발명의 다층 구조의 전자 사진용 정대전형 유기 감광체에 적합하게 사용할 수 있는 알코올계 용매는 에탄올, 이소프로필알코올, n-부탄올, 메탄올, 1-메톡시-2-프로판올, 디아세톤알코올, 이소부틸알코올, t-부틸알코올 중의 어느 하나이고, 아세테이트계 용매는 부틸아세테이트, 에틸아세테이트, 이소프로필아세테이트, 이소부틸아세테이트, sec-부틸아세테이트 중의 어느 하나이다. 특히 이 혼합 용매

중에서 아세테이트계 용매의 비율은 10중량% 내지 50중량%의 범위내에 있는 것이 바람직하다.

<68> 본 발명은 전하 발생층을 형성하는 조성물 중에 정공 수송 물질이 포함되어 있는 것을 특징으로 한다. 이러한 정공 수송 물질은 전하 발생층을 형성하는 조성물 전체에 대하여 5중량% 내지 30중량%의 범위내의 비율로 포함되어 있고, 특히 전하 발생층을 형성하는 조성물 중의 유기 용매에 대하여 적어도 1%/중량부 이상 용해될 수 있는 물질인 것이 바람직하다. 그러한 정공 수송 물질로서 바람직한 것은 다음의 [화학식 3]의 아민계 화합물이다.

<69> [화학식 3]

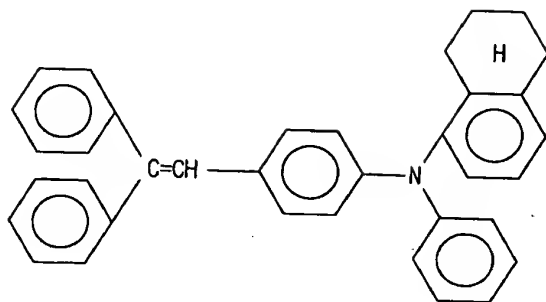
<70>



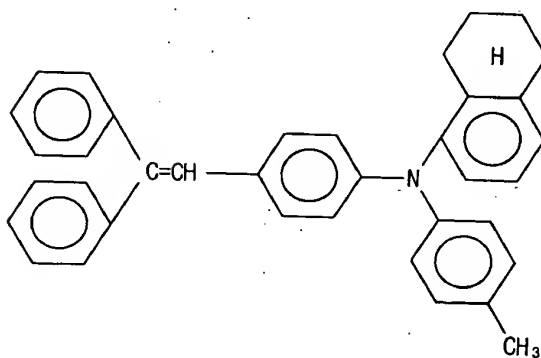
<71> 여기서 [화학식 3]에서 Ar₁은 치환되거나 치환되지 않은 아릴기; Ar₂는 치환되거나 치환되지 않은 페틸렌기, 치환되거나 치환되지 않은 나프틸렌기, 치환되거나 치환되지 않은 비페닐렌기, 또는 치환되거나 치환되지 않은 안트릴렌기 중에서 선택된 어느 하나; R₁은 수소 원자, 저 알킬기 또는 저 알콕시기 중에서 선택된 어느 하나; X는 수소 원자, 치환되거나 치환되지 않은 알킬기, 또는 치환되거나 치환되지 않은 아릴기 중에서 선택된 어느 하나; 및 Y는 치환되거나 치환되지 않은 아릴기인 것이 바람직하다.

<72> 상기 [화학식 3]의 아민계 화합물 중에서 본 발명의 다층 구조의 전자 사진용 정대전형 유기 감광체에 적합한 것으로 예를 들면 다음과 같다.

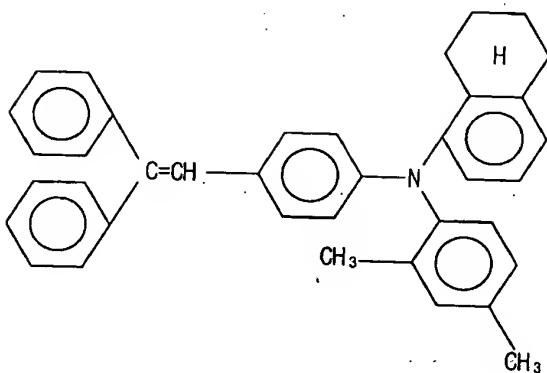
<73> 【화학식 9】



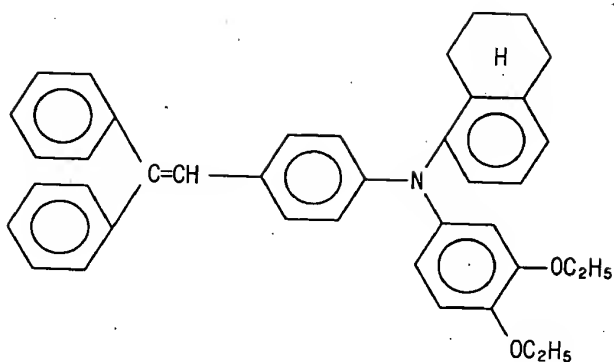
<74> 【화학식 10】



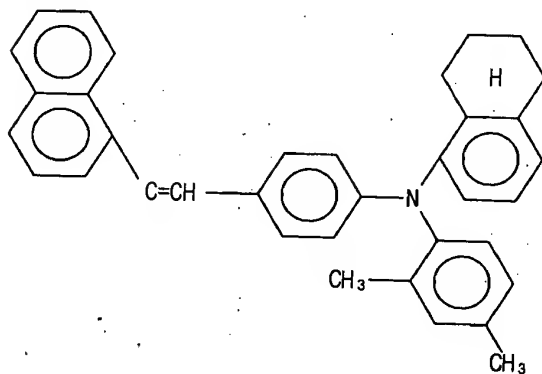
<75> 【화학식 11】



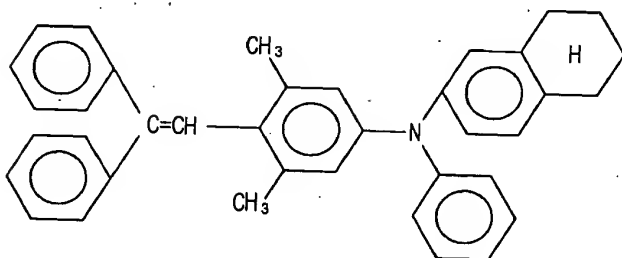
<76> 【화학식 12】



<77> 【화학식 13】



<78> 【화학식 14】



<79> 【화학식 9】 내지 【화학식 14】의 아민계 화합물은 미국 특허 제 5,721,082호로 공지되어 있고, 그 합성 또한 동 특허 명세서의 기재로부터 용이하게 실시가 가능하다. 상기의 【화학식 9】 내지 【화학식 14】의 아민계 화합물 외에도 동 특허 명세서에 예시된 다른 아민계 화합물을 사용할 수도 있다.

<80> 전하 발생층을 형성하는 조성물 중의 전하 발생 물질은 광을 흡수하여 전하 캐리어를 생성하는 물질이다. 본 발명의 전하 발생층을 형성하는 조성물 중의 전하 발생 물질로 적합한 화합물은 무금속 프탈로시아닌 또는 티타늄 프탈로시아닌, 구리 프탈로시아닌, 티타닐옥시 프탈로시아닌, 하이드록시갈륨 프탈로시아닌과 같은 금속 프탈로시아닌이고, 특히 본 발명의 전하 발생 물질은 티타닐옥시 프탈로시아닌을 사용하는 것이 바람직하다.

<81> 전하 발생층을 형성하는 조성물 중의 결합제 수지는 전하 발생 물질을 분산시킬 수 있어야 한다. 본 발명의 결합제 수지로 사용될 수 있는 화합물은 폴리비닐부티랄, 폴리카보네이트, 폴리비닐알코올, 폴리스티렌-Co-부타디엔, 폴리비닐아세테이트, 스티렌-알키드 수지, 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐리덴 클로라이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리카보네이트, 폴리아크릴산, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 스티렌 폴리머, 알키드 수지, 폴리아미드, 폴리우레탄, 폴리에스테르, 폴리술폰, 폴리에테르 및 이들의 혼합물이다. 특히 본 발명의 결합제 수지는 폴리비닐부티랄이 바람직하다.

<82> 본 발명에 따른 다층 구조의 전자 사진용 정대전형 유기 감광체를 제조하는 방법을 살펴보면 다음과 같다.

<83> 먼저, 적어도 1이상의 정공 수송 물질과 결합제 수지를 유기 용매로 용해시키고 여과하여 전하 수송층을 형성하는 조성물을 제조한다. 이 조성물을 전도성 지지체 상부에 코팅하고 건조한다. 본 발명의 전도성 지지체는 알루미늄 드럼이 바람직하다. 코팅은 링 코팅 또는 딥 코팅 방식에 의하여 실시할 수 있다. 상기 정공 수송 물질은 상술한 [화학식 1]을 갖는 스티벤계 화합물 및 [화학식 2]의 히드라존계 화합물 중 적어도 하나 이상을 포함하는 것이 바람직하다.

<84> 상기 코팅은 '링 코팅 또는 덩 코팅 방식에 의하여 실시된다.

<85> 도 2a에서는 링 코팅 방식에 의한 코팅 방식이 개시된다. 본 발명을 실시하기 위한 링 코팅 방식을 설명하면 다음과 같다.

<86> 전도성 지지체(200)가 고정되어 있고, 고무 링(300)이 전도성 지지체(200)를 둘러싸고 이동하면서 코팅액 조성물(100)이 전도성 지지체(200)의 표면에 코팅된다.

<87> 도 2b에서는 덩 코팅 방식에 의한 코팅 방식이 개시된다. 본 발명을 실시하기 위한 덩 코팅 방식을 설명하면 다음과 같다.

<88> 전도성 지지체(200')가 코팅액 조성물(100')이 들어 있는 용액 수조(400)로 이동하여 그 용액에 담겨졌다가 올라오면서 코팅액 조성물(100')이 전도성 지지체(200')의 표면에 코팅된다.

<89> 유기 감광체의 다량 생산을 위해서는 덩 코팅 방식에 의하는 것이 바람직하다. 그러나, 덩 코팅 방식에 의하는 경우, 전도성 지지체(200') 중에서 맨 먼저 용액 수조(400)에 담기는 부분이 맨 나중에 코팅되어 올라오게 되므로, 전하 발생층을 형성하는 조성물이 전하 수송층에 코팅될 때, 이 조성물 중의 유기 용매가 그 하부에 있는 전하 수송층의 일부를 용해시킬 수 있다. 이로 인하여 전하 수송층의 두께가 변화되거나 전하 수송층을 형성하는 물질의 용출이 야기되어 전하 수송 능력이 감소하고 또한 코팅을 반복함으로써 전하 발생층을 형성하는 조성물이 오염되는 등의 문제점이 발생되었는데, 이러한 문제점을 해결하기 위하여 본 발명에서는 알코올계와 아세테이트계의 혼합 용매를 포함하는 전하 발생층을 전하 수송층의 상부에 코팅한다. 정공 수송 물질로 히드라존계 화합물을 단독으로 사용하면 이 히드라존계 화합물이 아세테이트계의 용매에 잘 녹지 않

으므로, 아세테이트계 용매로 전하 수송층을 형성하는 조성물 중에 포함된 결합제인 폴리카보네이트를 팽윤(swelling)시켜서 히드라존계 정공 수송 물질과 프탈로시아닌계 전하 발생 물질을 접촉시켜야 하는데, 이 방법은 전하 발생층을 형성하는 조성물 중에 다량의 아세테이트계 물질이 포함되는 것이 필요하고, 따라서 이 다량의 아세테이트계 물질로 인하여 딥코팅시 전하 수송층이 파괴되는 위험성과 함께 반복적인 코팅 작업으로 인하여 전하 발생층이 오염되는 문제점도 있어서, 본 발명에서는 두 가지의 정공 수송 물질을 적절히 혼합하여 사용하는 것이 바람직하다.

<90> 그 다음으로 전하 발생층을 형성하는 조성물을 제조한다. 이를 위해서 먼저, 알코올계 용매에 결합제 수지 및 전하 발생 물질을 혼합하고 밀링하여 분산액을 제조하고, 아세테이트계 용매에 정공 수송 물질을 용해하여, 상기 분산액과 정공 수송 물질이 용해된 아세테이트계 용매를 알코올계 용매와 혼합하여 회석한 후 전하 발생층을 형성하는 조성물을 제조한다. 이렇게 제조된 전하 발생층을 형성하는 조성물을 먼저 제조된 알루미늄 드럼 상부에 형성된 전하 수송층 상부에 코팅 및 건조하여 전하 발생층을 형성한다. 여기에서 코팅은 마찬가지로 링 코팅 또는 딥 코팅 방식에 의하여 실시한다.

<91> 전하 발생층에 포함되는 정공 수송 물질은 알코올계 용매 및 아세테이트계 용매의 혼합 용매에 대하여 적어도 1%/중량부 이상 용해될 수 있는 물질이 바람직하다. 본 발명에서는 이러한 정공 수송 물질로 상기 [화학식 3]의 아민계 화합물을 사용한다. 본 발명은 전하 발생층이 정공 수송 물질을 포함하므로 전하 발생 물질과 전하 수송 물질의 접촉이 용이해져서 레이저 빔에 의해 발생된 전하가 전하 수송층에 주입되는 것을 용이하게 한다.

<92> 본 발명의 유기 감광체는 형성된 전하 발생층 상부에 오버코트층을 더 구비할 수 있다. 이 오버코트층은 토너, 클리닝 블레이드와의 마찰로 부터 전하 발생층을 보호하는 역할을 한다. 상기 오버코트층은 예를 들면, 폴리아미노에테르, 폴리우레탄 및 실세스퀴옥산 중에서 선택된 어느 하나의 물질을 포함할 수 있으나, 반드시 이에 한정되지는 않는다. 오버코트층의 코팅 역시 링 코팅 또는 딥 코팅 방식에 의하여 실시한다.

<93> 이하 본 발명을 실시예를 들어 보다 상세하게 설명하다. 다만, 본 발명이 다음의 실시예로만 한정되는 것은 아니다.

<94> <실시예 1>

<95> 상기 [화학식 5]의 정공 수송 물질 1.15g 및 상기 [화학식 2]의 히드라존계 화합물 (HCTM1, 삼성전자 주식회사제) 1.15g, 폴리에틸렌테레프탈레이트 공중합체 (O-PET4-50, 일본 가네보사제) 0.23g 및 폴리카보네이트(PCZ200, 일본 미츠비시 케미컬사제) 2.07g을 테트라히드로퓨란 15.4g에 용해시키고 여과했다. 이 때 여과하는 필터의 구멍 크기는 1 μm 였다. 그 다음, 여과된 혼합물을 링 코팅 장치에서 300mm/분의 속도로 알루미늄 드럼 상부에 코팅하고 오븐에서 110℃에서 15분 동안 건조하여 전하 수송층을 형성하였다. 이 렇게 하여 형성된 전하 수송층의 두께는 약 8 μm 였다.

<96> 그런 다음, 폴리비닐부티랄(BX-1, 일본 세키쉬사제) 0.84g을 에탄올 17.2g에 넣어 용해시켰다. 이 용액에 전하 발생 물질인 TiOPc(titanylowy phthalocyanine) 1.96g을 넣어서 혼합했다. 아트리터 형태의 밀링 장치에 이 혼합용액을 넣고 1시간 동안 밀링하여 분산액을 제조했다. 한 편, 상기 [화학식 9]의 화합물 중에서 선택된 어느 한 화합물 0.08g에 부틸아세테이트 7.68g을 넣어서 용해 시킨 후, 이 용액과 상기 밀링된 분산액 5.71g을 에탄올 6.61g과 혼합하여 전하 발생층을 형성하는 조성물을 제조하였다. 이 조

성물을 여과한 후 (여과 필터의 구멍크기는 $5\mu\text{m}$), 역시 링 코팅 장치에서 250mm/분의 속도로 상기에서 형성된 전하 수송층의 상부에 여과된 조성물을 코팅하고 그 다음 오븐에서 110°C 에서 15분 동안 건조하여 전하 발생층을 형성하였다. 이 경우 형성된 전하 발생층의 두께는 약 $0.3\mu\text{m}$ 였다.

<97> 또한 폴리아미노에테르(Blox 205, 다우 케미컬사제) 0.2g을 1-메톡시-2-프로판올(1-methoxy-2-propanol) 9.8g로 용해시키고, 링 코팅 장치에서 200mm/분의 속도로 상기 전하 발생층의 상부에 코팅한 후, 코팅된 유기 감광체를 120°C 에서 20분 동안 오븐에서 건조하여 오버코트층을 형성했다.

<98> 상기 과정에 의하여 알루미늄 드럼 상부에 전하 수송층, 전하 발생층 및 오버코트층이 순차적으로 적층된 다층 구조의 전자 사진용 정대전형 유기 감광체가 완성되었다.

<99> <실시예 2>

<100> 전하 발생층을 형성하는 조성물을 제조할 때 그 정공 수송 물질인 [화학식 9]의 화합물 0.16g을 첨가하여 전하 발생층을 형성하는 조성물을 제조하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 다층 구조의 전자 사진용 정대전형 유기 감광체를 완성하였다.

<101> <비교예>

<102> 전하 발생층을 형성하는 조성물을 제조할 때 그 정공 수송 물질인 [화학식 9]의 화합물을 첨가하지 않고 전하 발생층을 형성하는 조성물을 제조하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 다층 구조의 전자 사진용 정대전형 유기 감광체를 완성하였다.

<103> {평가 방법 및 실험 결과}

<104> 상기 실시예 1, 실시예 2 및 비교예에 따라서 제조된 다층 구조의 전자 사진용正大전형 유기 감광체에 있어서, 대전/노광/제전 장치를 이용하여 드럼의 선속도가 5.83inch/초, 레이저 파워가 1.2mW인 평가 조건에서 전자 사진적인 기본적인 특성인 대전전위 및 노광전위를 측정하여 그 결과를 평가하였다. 그 측정 결과를 다음의 [표 1]에 나타냈다.

<105> 【표 1】

구분	실시예 1	실시예 2	비교예
$V_0(V)$	900	863	889
$V_d(V)$	150	108	200
$E_{1/2}(\mu J/cm^2)$	0.29	0.26	0.32

<106> 여기에서, V_0 는 대전전위(charge voltage)이고, V_d 는 노광전위(discharge voltage)이며, $E_{1/2}$ 는 반감 노광에너지로서 표면 전위가 초기 대전전위(V_0)의 1/2이 될 때의 노광에너지값이다.

<107> 상기 [표 1]로부터 알 수 있듯이, 실시예 1 및 실시예 2를 비교하면, 전하 발생층을 형성하는 조성물 중에 정공 수송 물질의 양이 증가함에 따라 유기 감광체의 노광전위가 낮아졌으며, 또한 반감 노광에너지도 작아져서 유기 감광체의 감도가 좋아졌음을 알 수 있다.

<108> 반면에 비교예의 경우, 정공 수송 물질이 포함되지 않은 경우는 상대적으로 유기 감광체의 노광전위가 높고 그 감도도 나쁜 결과가 나왔다.

【발명의 효과】

<109> 이상에서 설명한 바와 같은 본 발명에 따른 다층 구조의 전자 사진용 정대전형 유기 감광체 및 그 제조 방법에 따르면 전하 수송층 상부에 전하 발생층의 코팅이 용이하고, 그 전하 발생층을 코팅할 때 발생하는 오염을 억제할 수 있으며, 감도가 높고 노광 전위와 잔류전위가 낮은 등의 전기적 성질이 우수한 유기 감광체를 제공할 수 있는 효과가 있다. 또한 전하 수송층 및 전하 발생층의 각 층의 두께 조절이 가능하여 이를 통해 유기 감광체의 정전기적 성질인 대전전위 또는 노광전위 등을 조절할 수 있으며, 본 발명에 따른 유기 감광체가 얇은 두께로 높은 대전전위 및 낮은 노광 전위의 특성을 보유하므로 유기 감광체의 표면 전하량이 커짐에 따라서 입자 크기가 작으면서도 보유 전하량이 높은 습식 토너의 전자 사진 현상 시스템에 적용할 수 있는 효과가 있다.

<110> 이상에서는 본 발명의 바람직한 실시예에 대해서 도시하고 설명하였으나, 본 발명은 상술한 특정의 실시예에 한정되지 아니하며, 청구범위에서 청구하는 본 발명의 요지를 벗어남이 없이 당해 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 누구든지 다양한 변형 실시가 가능한 것은 물론이고, 그와 같은 변경은 청구범위 기재의 범위 내에 있게 된다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

전도성 지지체, 상기 전도성 지지체의 표면에 형성되는 전하 수송층, 및 상기 전하 수송층 표면에 형성된 전하 발생층을 구비한 다층 구조의 전자 사진용 정대전형 유기 감광체에 있어서,

상기 전하 수송층을 형성하는 조성물은 정공 수송 물질, 결합제 수지 및 유기 용매를 포함하며,

상기 전하 발생층을 형성하는 조성물은 전하 발생 물질, 결합제 수지, 유기 용매 및 정공 수송 물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 다층 구조의 전자 사진용 정대전형 유기 감광체.

【청구항 2】

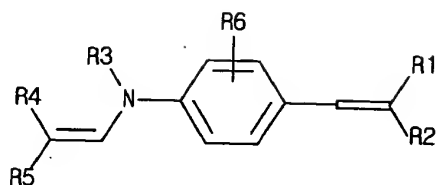
제 1항에 있어서,

상기 유기 감광체는 상기 전하 발생층 표면에 형성된 오버코트층을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 다층 구조의 전자 사진용 정대전형 유기 감광체.

【청구항 3】

제 1항에 있어서,

상기 전하 수송층을 형성하는 조성물 중의 정공 수송 물질은 다음의 화학식을 갖는 스틸벤계 화합물인 것을 특징으로 하는 다층 구조의 전자 사진용 정대전형 유기 감광체:



여기서, R1 또는 R2는 아릴기 또는 스티릴기 중에서 선택된 것을 적어도 하나 이상 포함하며, 상기 R1 및 R2는 각각 독립하여 수소원자, 알킬기, 아릴기, 스티릴기 중에서 선택된 어느 하나;

R3는 치환되거나 치환되지 않은 알킬, 아릴알킬, 아릴기 중에서 선택된 어느 하나;

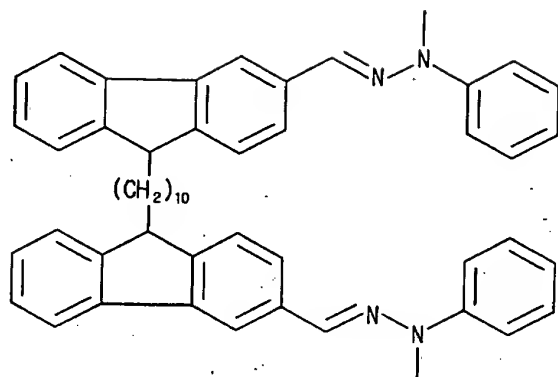
R4 및 R5는 각각 독립하여 수소원자 또는 알킬기 중 어느 하나; 및

R6은 수소원자, 할로젠원자, 알킬기, 알콕시기 중에서 선택된 어느 하나이다.

【청구항 4】

제 1항에 있어서,

상기 전하 수송층을 형성하는 조성물 중의 정공 수송 물질은 다음의 화학식을 갖는 히드라존계 화합물인 것을 특징으로 하는 다층 구조의 전자 사진용 정대전형 유기 광채:



【청구항 5】

제 3항 또는 제4항에 있어서,

상기 전하 수송층을 형성하는 조성물 중의 정공 수송 물질은 상기 청구항 제 3항의 화학식을 갖는 스틸벤계 화합물과 상기 청구항 제 4항의 화학식을 갖는 히드라존계 화합물의 혼합물인 것을 특징으로 하는 다층 구조의 전자 사진용 정대전형 유기 감광체.

【청구항 6】

제 1항에 있어서,

상기 전하 수송층을 형성하는 조성물 중의 결합제 수지는 폴리카보네이트이고, 상기 전하 수송층을 형성하는 조성물 중의 유기 용매는 테트라히드로퓨란인 것을 특징으로 하는 다층 구조의 전자 사진용 정대전형 유기 감광체.

【청구항 7】

제 1항에 있어서,

상기 전하 발생층을 형성하는 조성물 중의 유기 용매는 알코올계 용매와 아세테이트계 용매의 혼합 용매인 것을 특징으로 하는 다층 구조의 전자 사진용 정대전형 유기 감광체.

【청구항 8】

제 7항에 있어서,

상기 혼합 용매는 상기 아세테이트계 용매가 상기 혼합 용매에 대하여 10 중량% 내지 50 중량%의 범위 내인 것을 특징으로 하는 다층 구조의 전자 사진용 정대전형 유기 감광체.

【청구항 9】

제 7항에 있어서,

상기 알코올계 용매는 에탄올, 이소프로필알콜, n-부탄올, 메탄올, 1-메톡시-2-프로판올, 디아세톤알콜, 이소부틸알콜, t-부틸알콜 중에서 선택된 어느 하나이고, 상기 아세테이트계 용매는 부틸아세테이트, 에틸아세테이트, 이소프로필아세테이트, 이소부틸아세테이트, sec-부틸아세테이트 중에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 다층 구조의 전자 사진용 정대전형 유기 감광체.

【청구항 10】

제 1항에 있어서,

상기 전하 발생층을 형성하는 조성물 중의 정공 수송 물질은 전하 발생층을 형성하는 조성물 전체에 대하여 5 중량% 내지 30중량%의 범위내인 것을 특징으로 하는 다층 구조의 전자 사진용 정대전형 유기 감광체.

【청구항 11】

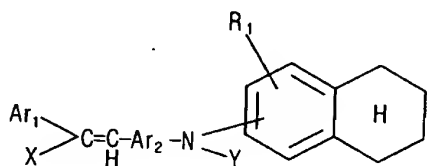
제 1항에 있어서,

상기 전하 발생층을 형성하는 조성물 중의 정공 수송 물질은 상기 유기 용매에 대하여 적어도 1%/중량부 이상 용해될 수 있는 물질인 것을 특징으로 하는 다층 구조의 전자 사진용 정대전형 유기 감광체.

【청구항 12】

제 1항에 있어서,

상기 전하 발생층을 형성하는 조성물 중의 정공 수송 물질은 다음의 화학식을 갖는 아민계 화합물인 것을 특징으로 하는 다층 구조의 전자 사진용 정대전형 유기 감광체:



여기서,

Ar₁은 치환되거나 치환되지 않은 아릴기;

Ar₂는 치환되거나 치환되지 않은 페틸렌기, 치환되거나 치환되지 않은 나프틸렌기, 치환되거나 치환되지 않은 비페닐렌기, 또는 치환되거나 치환되지 않은 안트릴렌기 중에서 선택된 어느 하나;

R₁은 수소 원자, 저 알킬기 및 저 알콕시기 중에서 선택된 어느 하나;

X는 수소 원자, 치환되거나 치환되지 않은 알킬기, 및 치환되거나 치환되지 않은 아릴기 중에서 선택된 어느 하나; 및

Y는 치환되거나 치환되지 않은 아릴기이다.

【청구항 13】

제 1항에 있어서,

상기 전하 발생층을 형성하는 조성물 중의 전하 발생 물질은 티타닐옥시 프탈로시아닌이고, 상기 전하 발생층을 형성하는 조성물 중의 결합제 수지는 폴리비닐부티랄인 것을 특징으로 하는 다층 구조의 전자 사진용 정대전형 유기 감광체.

【청구항 14】

(a)적어도 1 이상의 정공 수송 물질과 결합제 수지를 유기 용매로 용해시키고 여과하여 전하 수송층을 형성하는 조성물을 제조하는 단계;

(b) 알코올계 용매에 결합제 수지 및 전하 발생 물질을 혼합하고 밀링하여 분산액을 제조하고, 아세테이트계 용매에 정공 수송 물질을 용해하여, 상기 분산액과 상기 정공 수송 물질이 용해된 아세테이트계 용매를 알코올계 용매와 혼합하여 전하 발생층을 형성하는 조성물을 제조하는 단계;

(c)전도성 지지체 상부에 상기 (a)단계로 부터 제조된 전하 수송층을 형성하는 조성물을 코팅 및 건조하여 전하 수송층을 형성하는 단계; 및

(d)상기 (c)단계로 부터 형성된 전하 수송층 상부에 전하 발생층을 형성하는 조성물을 코팅 및 건조하여 전하 발생층을 형성하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 다층 구조의 전자 사진용 정대전형 유기 감광체를 제조하는 방법.

【청구항 15】

제 14항에 있어서,

상기 (d)단계로 부터 형성된 전하 발생층 상부에 폴리아미노에테르, 폴리우레탄 및 실세스퀴옥산 중에서 선택된 물질을 포함하는 조성물을 코팅 및 건조하여 오버코트층을 형성하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 다층 구조의 전자 사진용 정대전형 유기 감광체를 제조하는 방법.

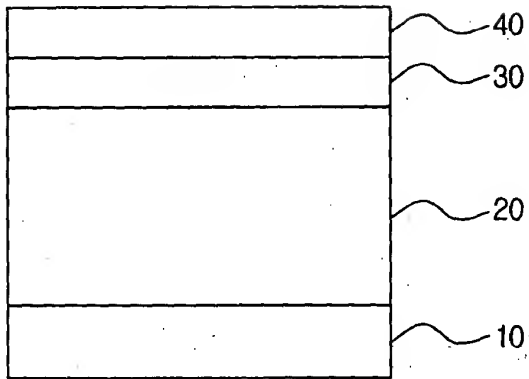
【청구항 16】

제 14항 또는 제 15항에 있어서,

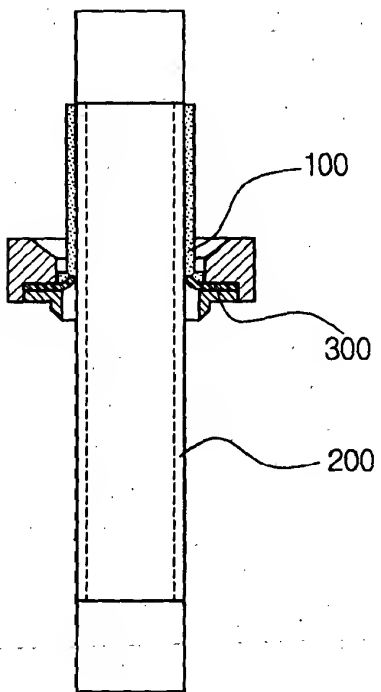
상기 코팅은 링 코팅 또는 딥 코팅 방식 중에서 선택된 어느 하나에 의하여 실시되는 것을 특징으로 하는 다층 구조의 전자 사진용 정대전형 유기 감광체를 제조하는 방법.

【도면】

【도 1】



【도 2a】



【도 2b】

